

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-027328 ✓

(43)Date of publication of application : 05.02.1987

(51)Int.Cl.

C01G 1/02
// C01G 25/00
C04B 35/00

(21)Application number : 60-161257

(71)Applicant : UBE IND LTD
NATL INST FOR RES IN INORG MATER

(22)Date of filing : 23.07.1985

(72)Inventor : SHIRASAKI SHINICHI
ODAN KYOJI
ITO KOSUKE
KURAHASHI MASARU
HANAKI MOTOHARU**(54) PRODUCTION OF EASILY SINTERABLE POWDERY STARTING MATERIAL FOR PEROVSKITE AND ITS SOLID SOLUTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a product having sinterability, uniformity and high bulk density at a low cost when a powdery starting material for perovskite contg. oxygen 12 and 6 coordinating metallic elements and a solid soln. thereof is produced by a wet process, by successively forming precipitates of the constituents.

CONSTITUTION: When a powdery starting material for perovskite represented by the general formula (where A and B are one or more kinds of metallic elements coordinating oxygen 12 and 6) and a solid soln. thereof is produced, one or more kinds of aqueous solns. of compounds each contg. metallic elements A and/or B are prep'd. An aqueous soln. of a compound contg. the remaining metallic element is further prep'd. Those solns. are successively added to a precipitate forming soln. to form precipitates. The resulting slurry is heated at 130W300° C to separate the precipitates, which are then washed, dried and calcined at 200W800° C. Thus, a powdery starting material having sinterability, uniformity and high bulk density is obt'd. at a low cost.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-27328

⑮ Int. Cl.⁴
C 01 G 1/02
// C 01 G 25/00
C 04 B 35/00

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

7202-4G

7412-4G

⑯ 公開 昭和62年(1987)2月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法

⑱ 特 願 昭60-161257

⑲ 出 願 昭60(1985)7月23日

⑳ 発 明 者 白 崎 信 一 茨城県新治郡桜村竹園3-610-201

㉑ 発 明 者 大 段 恭 二 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

㉒ 発 明 者 伊 藤 幸 助 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

㉓ 発 明 者 倉 橋 優 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

㉔ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

㉕ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式 ABO_3 (ただし、Aは酸素12配位金属元素の1種または2種以上を、Bは酸素6配位金属元素の1種または2種以上を示す。) で表わされるペロブスカイト型構造およびその固溶体の原料粉末の製造に際し、A成分および/またはB成分の金属元素を含んだ化合物の水溶液を1種または2種以上作り、さらに前記以外の金属元素を含んだ化合物の水溶液を作り、これらの溶液を沈殿形成液に逐次添加して沈殿を形成させ、次いで前記沈殿物スラリーを150~300°Cで加熱し、得られた沈殿物を水洗、乾燥後、200~800°Cで仮焼することを特徴とする易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

ペロブスカイト型構造(以下、ペロブスカイトという)およびその固溶体は、圧電体、誘電体、半導体センサー、オプトエレクトロニクス材料等の機能性セラミックスとして広範囲に利用されている。最近はこの機能性セラミックスの高度化が進展し、その要請に対応できる易焼結性、均一性、高密度で、且つ低コストのペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末が多量に効率的に製造できる技術の開発が要望されている。

従来、ペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末の製造方法としては、乾式法と湿式法が知られている。

乾式法は構成原料成分の化合物を乾式で混合し、これを仮焼する方法である。しかし、この方法では、均一組成の原料粉末が得難いため、優れた機能性を持つペロブスカイトおよびその固溶体を得難いし、また焼結性も十分ではない。

湿式法はその構成成分のすべてを一括した混合溶液を作り、これにアルカリ等の沈殿形成液を添加して共沈させ、この共沈物を乾燥、仮焼させ

る方法(以下共沈法と言う)である。

この共沈法によると、均一性の優れた粉末が得易いが、その均一性なるが故に、沈殿生成時、乾燥時または仮焼時に粒子が凝結して二次粒子を形成し、易焼結性になりにくい欠点があった。

また、共沈法では各成分の該沈殿形成液に対する沈殿形成能が同じでない場合は、例えば或成分は100%沈殿を生成するが、他の成分は全部沈殿を生成し得ないことが起り、所望組成となし難いことがある。

更に、ペロブスカイト機能材料には鉛とチタンを同時に含むことが極めて多い。この様なものを工業的に製造する場合、チタン原料として安価な四塩化チタンを使用することが望ましい。しかしこれを共沈法に使用すると、四塩化チタン中の塩素イオンが鉛と反応して白色沈殿を生成するため、使用し難い。この場合、四塩化チタンに代え、オキソ硝酸チタン $[TiO(NO_3)_2]$ を使用すればこの白色沈殿の生成を防ぐことができるが、オキソ硝酸チタンは高価であるため工業生産としては実用

金属元素の1種または2種以上を、Bは酸素6配位金属元素の1種または2種以上を示す。)で表わされるペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末の製造に際し、A成分および/またはB成分の金属元素を含んだ化合物の水溶液を1種または2種以上作り、さらに前記以外の金属元素を含んだ化合物の水溶液を作り、これらの溶液を沈殿形成液に逐次添加して沈殿を形成させ、次いで前記沈殿物スラリーを130~300℃で加熱し、得られた沈殿物(ペロブスカイト前駆体)を水洗、乾燥後、200~800℃で仮焼することにより原料粉末を製造すると、従来法の共沈法における欠点を解消でき、得られる原料粉末は粒度が揃っており、しかも組成が均一であり、極めて工業的に有利に易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末を製造できることを知見し、本発明に到達した。

本発明は、一般式 ABO_3 (ただし、Aは酸素12配位金属元素の1種または2種以上を、Bは酸素6配位金属元素の1種または2種以上を示す。)で表わされるペロブスカイト型構造およびその固

的でない。

一方、特開昭51-59400号公報や特公昭54-31300号公報には、共沈法による沈殿物を含むけんだく液を150~300℃で水熱反応させる方法が記載されている。しかしこの方法では鉛の原料として塩化鉛を使用するために十分均一な溶液を作ることができなく、中和によって均一沈殿粒子を得ることが難しく、そのため、仮焼粉末において広い粒度分布を示し、また焼結体において高い密度のものが得られなかった。

[発明の目的]

本発明は従来の共沈法における欠点をなくすることができる方法、さらに、湿式法によって、易焼結性、均一性、低コスト、高焼密度の四つの要件を満足したペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末を効率よく製造することができる方法を提供するにある。

[発明の構成]

本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、一般式 ABO_3 (ただし、Aは酸素12配位

溶体の原料粉末の製造に際し、A成分および/またはB成分の金属元素を含んだ化合物の水溶液を1種または2種以上作り、さらに前記以外の金属元素を含んだ化合物の水溶液を作り、これらの溶液を沈殿形成液に逐次添加して沈殿を形成させ、次いで前記沈殿物スラリーを130~300℃で加熱し、得られた沈殿物を水洗、乾燥後、200~800℃で仮焼することを中心とする易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法に関するものである。

前記一般式 ABO_3 のA成分の酸素12配位金属として、例えば、Pb, Ba, Ca, Sr及びLa等の希土類元素が挙げられる。またB成分の酸素6配位金属元素としては、例えば、Ti, Zr, Hf, Sc, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Sn, Ag, Bi等が挙げられる。

ペロブスカイトおよびその固溶体の構成成分であるA成分および/またはB成分の各化合物の水溶液を調製するための成分化合物としては、特に限定されないがそれらの水酸化物、炭酸塩、オキ

ン塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物等の無機塩、酢酸塩、しょう酸塩等の有機酸塩、酸化物などがある。これらは一般に水溶液として使用される。水に可溶でない場合には酸を添加して可溶させればよい。

沈殿形成液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、苛性アルカリ等が挙げられる。

構成成分の沈殿を生成するには沈殿形成液を攪拌しながら、沈殿形成液に、各構成成分の水溶液を添加してもよく、その反対に添加してもよい。添加に際しては液を十分に攪拌しながら行うことが好ましい。

また沈殿の生成に際し、例えば一つの成分の沈殿を生成した後、陰イオンを除去するために水洗した後、沈殿物を新しい水に分散して、さらに他成分の水溶液と沈殿形成液を添加して沈殿を生成してもよい。

更にまたA成分および/またはB成分の沈殿を生成した後、沈殿形成液の種類と濃度を適当に選ぶことによって、前記以外の金属元素を含んだ化合物の沈殿を生成してもよい。

多成分元素のペロブスカイトにおいて所望の金属元素組成のものを製造することができる。

[実施例]

以下に実施例および比較例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。

実施例1

硝酸鉛66.24g、オキソ硝酸ジルコニウム23.12gを水に溶解して溶液1を調製した。この水溶液を攪拌しながら、6N-アンモニア水1を添加して上記二成分の沈殿物を作り、これに四塩化チタン18.7gを溶解した水溶液400CCを添加してPb、Zr、Tiの均質な沈殿物を作製した。この沈殿物スラリーからアンモニア分を除去した後、苛性ソーダによってpHを12程度にしてオートクレーブに移し、250°Cで2時間水熱処理を行なった。

水熱処理した沈殿物(ペロブスカイト前駆体)を十分に洗浄し、乾燥した後、マッフル炉にて500°C、2時間熱処理して $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 粉末を得た。

前記方法により得られた沈殿物を含むスラリーを130~300°Cで加熱(水熱)処理する方法としては、オートクレーブを使用するのが一般的である。この処理により沈殿物は、所望の金属原子比のペロブスカイト前駆体粒子となり、均一な結晶粒子が得られる。加熱(水熱)処理温度が、低すぎると十分に結晶化が進行せず、粒子が揃い焼結に適したペロブスカイト前駆体を得ることが困難であり、また高すぎると経済的でなく、しかも粒子径の大きい粒子になる。従って熱処理温度は130~300°Cで行う必要があり、この熱処理によって焼結に適した0.01~0.05 μm の均一な結晶粒子のペロブスカイト前駆体を得られる。また水熱処理する場合、沈殿物のスラリーのpHを苛性アルカリでpH11以上にして行うのが好適である。

このようにして得られた結晶沈殿粒子を乾燥し、200~800°Cで仮焼すると、粒度の揃った組成的に均一かつ易焼結性のペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末が再現性よく製造される。また

この粉末の一部分を取りボールミル処理した後、走査型電子顕微鏡にて仮焼品粉末の粒子形状を観察した結果、二次集束粒子はほとんど含まれず、平均粒径が0.33 μm で粒子の巾は0.12~0.42 μm の範囲であった。

この粉末にポリビニルアルコール(以下、PVAと略記)を0.8%添加して1トン/cm³で成型し1100°Cで鉛雰囲気下で約4時間焼成したその密度は7.99g/CCであった。

比較例1

実施例1において沈殿物スラリーをオートクレーブで水熱処理を行なわなかった他は実施例1と同様に操作して $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ の仮焼粉末を作製した。

この粉末の走査型電子顕微鏡による粒子観察の結果、平均粒子径は0.38 μm でありその粒子分布は0.01~0.56 μm であった。

この粉末にPVAを0.8%添加して1トン/cm³で成型し1100°Cで鉛雰囲気下で約4時間焼成した結果その密度は7.80g/CCであった。

実施例2

実施例1において沈殿物スラリーの水熱処理温度を250°Cを200°Cに変えたほかは、実施例1と同様に操作して $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 仮焼粉末を得た。

この粉末の走査型電子顕微鏡による粒子の観察の結果平均粒子径は0.34 μm であり、粒子分布は0.13~0.51 μm であった。

この粉末にPVAを0.8%添加して1t/cm³で成形し、1100°Cで鉛雰囲気下で約4時間焼成した結果、その密度は7.95 g/ccであった。

比較例2

塩化鉛55.6g、オキソ塩化ジルコニウム32.2gを水400ccに加え、これに攪拌しながら1.9モル四塩化チタン水溶液51ccを加えて、全体で500ccの溶液にする。

この溶液に充分攪拌しながら10N-苛性ソーダ水溶液を100cc加えて、さらに水を加えて全量700ccのスラリーにした。

上記沈殿スラリーをオートクレーブに入れ250

°Cで水熱処理を4時間行なった。

を得た。この沈殿物スラリーを洗浄後6N-苛性ソーダ(NaOH)を加えて、pH=12程度にしてオートクレーブに移し、270°Cで2時間水熱処理を行なった。

水熱処理した沈殿物(ペロフスカイト形成)を十分に洗浄し乾燥した後、マッフル炉にて500°C、2時間熱処理して $Pb_{0.9}La_{0.09}(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.975}O_3$ の組成の粉末を得た。

この粉末をエタノールによる湿式ボールミルにより粉砕した後、粉末を走査型電子顕微鏡により粒子を観察したところ平均粒子径0.11 μm のほぼ均一粒子径を有する粉末を得た。X線回折法で組成変動を測定した結果ほとんど変動が認められなかった。

この粉末を1.5 t/cm³で成形し、酸素ガスと鉛蒸気の混合雰囲気下で1120°Cで40時間焼結した。その時の密度7.83であり、透過率74% (1mm厚さ)の透光性PLZTが得られた。

実施例4

硝酸鉛 $[Pb(NO_3)_2]$ 66.24g、硝酸ジルコニウ

ム $[ZrO(NO_3)_2]$ 60.28g、硝酸ランタン

($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)7.79g、オキソ硝酸ジルコニウム($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)33.98gを1Lの水に溶解した水溶液を、攪拌した2Nアンモニア水1L中に滴下して、沈殿物を生成した。この沈殿物を十分に分散したスラリー溶液となるように攪拌しつつ、四塩化チタン($TiCl_4$)13.09gを溶解した水溶液400ccを添加して、鉛、ランタン、ジルコニウム、チタンの水酸化物の均密沈殿

物を生成させた。この沈殿物を250°Cで2時間水熱反応を行なった。水熱処理した沈殿物(複合ペロフスカイト形成)を十分に洗浄し、乾燥した後マッフル炉にて600°C、2時間熱処理して50

°Cで水熱処理を4時間行なった。

実施例3

得られた沈殿物を水洗した後70°Cで20時間乾燥した後、マッフル炉にて500°C2時間熱処理して $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_3$ 粉末を得た。

この粉末の走査型電子顕微鏡による粒子観察の結果、平均粒子径は0.56 μm でありその粒子の分布は0.05~1.2 μm の広い範囲であった。

またこの粉末にPVAを0.8%添加して1トン/cm³で成型し、1100°Cで鉛雰囲気下で約4時間焼成した。その密度は7.53 g/ccであった。

この粉末を1.5 t/cm³で成形し、酸素ガスと鉛蒸気の混合雰囲気下で1120°Cで40時間焼結した。その時の密度7.94 g/ccであった。

【発明の効果】

本発明の方法によると、従来の共沈法における

全成分を同時に共沈させる方法とは異なり、逐次に沈殿を生成させ、しかもその沈殿物を水熱処理によって結晶化させるため、粒子が高度に分散した状態で得られ、乾燥時または仮焼時に粒成長が抑制され、二次粒子が少なく、得られた粉末は、粒子が揃い、組成的に均一な、易焼結性、高密度のペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末が効率的に製造できる。

さらに安価な四塩化チタンの如き塩化物を原料として使用しても、鉛を含む化合物の溶液とを分けて多段に沈殿を生成することにより好適なペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末を得ることができる。

また最初に沈殿させる成分を適宜選択することによって、生成する沈殿の粉末特性を制御し易くすることができる。

特許出願人 宇部興産株式会社
特許代理人 科学技術庁 無機材料研究所長

第1頁の続き

⑫発明者

花 木

基 治

宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内